

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-107688

(43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/004  
B41N 1/14  
C07D295/02  
C07D295/06  
C07D295/08  
C07D295/10  
C07D295/12  
C07D295/14  
C07D295/16  
C07D471/10  
G03F 7/00

(21)Application number : 2001-398047

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.2001

(72)Inventor : IWATO KAORU  
SORORI TADAHIRO

(30)Priority

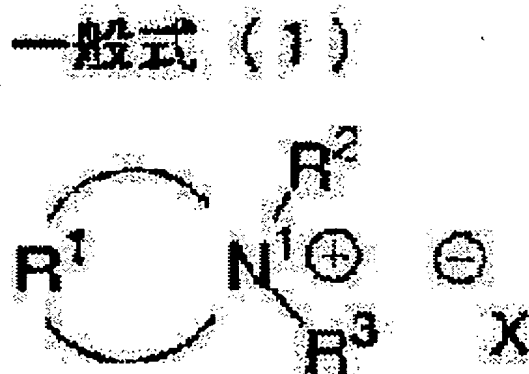
Priority number : 2001226297 Priority date : 26.07.2001 Priority country : JP

## (54) IMAGE FORMING MATERIAL AND AMMONIUM COMPOUND

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive image forming material responding to a heat mode useful for a lithographic printing master plate which is excellent in the solubility discrimination, improved in the development latitude and scratch resistance and capable of forming an image having excellent contrast and to provide a new ammonium compound to be used for the above material.

**SOLUTION:** The image forming material has an image forming layer containing (A) a water-insoluble and alkali-soluble resin, (B) a photothermal converting agent and (C) a compound expressed by general formula (1). In the formula, each of R<sup>1</sup> to R<sup>3</sup> independently represents an organic group, R<sup>1</sup> represents a residue forming a cyclic structure containing an N<sup>1</sup> atom, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be coupled to form a cyclic structure or at least either R<sup>2</sup> or R<sup>3</sup> may be coupled with R<sup>1</sup> to form a cyclic structure X<sup>-</sup> represents a conjugate group of an organic acid and an inorganic acid and the cyclic structure containing the N<sup>1</sup> atom is preferably a piperidine ring structure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-107688

(P 2 0 0 3 - 1 0 7 6 8 8 A)

(43) 公開日 平成15年4月9日 (2003. 4. 9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
G03F 7/004	501	G03F 7/004	501 2H025
B41N 1/14		B41N 1/14	2H096
C07D295/02		C07D295/02	Z 2H114
295/06		295/06	Z 4C065
295/08		295/08	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全40頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-398047 (P 2001-398047)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成13年12月27日 (2001. 12. 27)	(72) 発明者	岩戸 薫 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-226297 (P2001-226297)	(72) 発明者	曾呂利 忠弘 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成13年7月26日 (2001. 7. 26)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成材料及びアンモニウム化合物

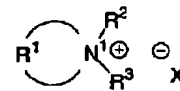
(57) 【要約】

【課題】 溶解性ディスクリミネーションに優れ、現像ラチチュード、及び、耐傷性が改良され、コントラストに優れた画像の形成が可能な平版印刷版原版に有用なヒートモード対応ポジ型画像形成材料及びそれに用いる新規アンモニウム系化合物を提供する。

【解決手段】 支持体上に、(A) 水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂、(B) 光熱変換剤、及び、(C) 下記一般式(1)で表される化合物を含有する画像形成層を有することを特徴とする。下記式中、R<sup>1</sup>からR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に有機基を表し、R<sup>1</sup>はN<sup>1</sup>原子を含む環構造を形成する残基を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は互いに結合して環構造を形成してもよく、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の少なくとも一方がR<sup>1</sup>と互いに結合して環構造を形成してもよい。X<sup>-</sup>は、有機酸および無機酸の共役塩基を表す。N<sup>1</sup>原子を含む環構造は、ピペリジン環構造であることが好ましい。

【化1】

一般式 (1)

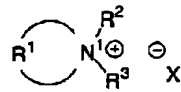


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、(A) 水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂、(B) 光熱変換剤、及び、(C) 下記一般式(1)で表される化合物を含有する画像形成層を有することを特徴とする画像形成材料。

## 【化1】

一般式(1)

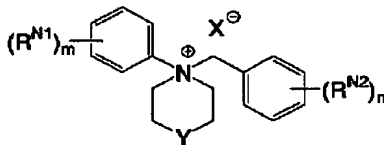


〔式中、R<sup>1</sup>からR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に有機基を表し、R<sup>1</sup>はN<sup>1</sup>原子を含む環構造を形成する残基を表す。ここで、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は互いに結合して環構造を形成してもよく、或いは、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の少なくとも一方がR<sup>1</sup>と互いに結合して環構造を形成してもよい。X<sup>-</sup>は、有機酸および無機酸の共役塩基を表す。〕

【請求項2】 下記一般式(1-N)で表されるアンモニウム化合物。

## 【化2】

一般式(1-N)



〔式中、R<sup>N1</sup>、R<sup>N2</sup>はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基から選ばれる置換基を表し、m、nは0から5の整数である。R<sup>N1</sup>、R<sup>N2</sup>が複数個存在する時は互いに同一であっても異なっても良く、互いに結合して環を形成しても良い。Yは-CH<sub>2</sub>-, -O-, -S-を表し、X<sup>-</sup>は有機酸及び無機酸の共役塩基に相当するアニオンを表す。〕

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる画像記録材料及びそれに用いられる新規なアンモニウム化合物に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版として有用なポジ型画像形成材料及び該画像形成材料の耐アルカリ性向上に有用な新規アンモニウム化合物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

【0003】従来より知られているダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型感光性画像形成材料においては、アルカリ水溶液可溶性樹脂として、ノボラック樹脂が用いられている。例えば、特開平7-285275号公報に開示されているポジ型感光性画像形成材料は、ノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂に、光を吸収して熱を発生する物質と、種々のオニウム塩、キノンジアジド化合物類等のようなポジ型感光性化合物を添加したものであり、該ポジ型感光性化合物が、画像部ではアルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、非画像部では熱により溶解阻止能を発現しなくなり、現像により除去され得ようになって、画像が形成される。

【0004】また、WO97/39894やEP0823327A2に記載されているポジ型感光性画像形成材料は、光を吸収して熱を発生する物質と、熱によりアルカリ水溶液溶解性が変化する樹脂とからなるものであり、画像部ではアルカリ水溶液溶解性が低く、非画像部では熱によりアルカリ水溶液可溶性が高くなり、現像により除去され得ようになって、画像が形成される。

【0005】従来の平版印刷版原版において、ノボラック樹脂は、溶解阻止剤と強く相互作用するため、露光部と非露光部とで現像液に対する溶解性の差が大きくなること、インキ受容性に優れること等の理由から、特に好ましく用いられている。そして、赤外線レーザ用ポジ型感光性画像形成材料についても、同様の理由からノボラック樹脂が用いられている。

【0006】しかし、赤外線レーザ露光によるヒートモードポジ型画像形成材料において、露光部と非露光部との現像液に対する溶解性の差(溶解性ディスクリミネーション：以下、適宜、溶解性ディスクリと呼ぶ)が不十分であり、使用条件の変動による現像過剰や現像不良が起きやすいという問題があった。また、取扱い時に表面に触れる等によりわずかに表面状態が変動した場合にも、現像時に未露光部(画像部)が溶解してキズ跡状となり、耐刷の劣化や着肉性不良を引き起こすという問題があり、処理安定性や現像ラチチュード、耐傷性等の諸性能に影響を与える懸念があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、溶解性ディスクリに優れたヒートモードポジ型の画像形成材料を提供することであり、さらに、その結果、現像による画像成時のラチチュードに優れ、耐傷性が改

良され、コントラストに優れた画像の形成が可能なポジ型平版印刷版原版に有用な画像形成材料を提供することにある。

【0008】

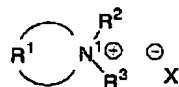
【課題を解決するための手段】本発明者等は、検討の結果、下記一般式(1)で表される化合物を添加することで、溶解性ディスクリが飛躍的に向上することを見出し、本発明を完成した。

【0009】即ち、本発明の画像形成材料は、支持体上に、(A)水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂、(B)光熱変換剤、及び、(C)下記一般式(1)で表される化合物を含有する画像形成層を有することを特徴とする。

【0010】

【化3】

一般式(1)



【0011】〔式中、 $R^1$  から  $R^3$  は、それぞれ独立に有機基を表し、 $R^1$  は  $N^1$  原子を含む環構造を形成する残基を表す。ここで、 $R^2$ 、 $R^3$  は互いに結合して環構造を形成してもよく、或いは、 $R^2$ 、 $R^3$  の少なくとも一方が  $R^1$  と互いに結合して環構造を形成してもよい。 $X^-$  は、有機酸および無機酸の共役塩基を表す。〕前記画像形成材料は、赤外線レーザーの照射による画像形成が可能なヒートモード対応の画像形成層を備える。

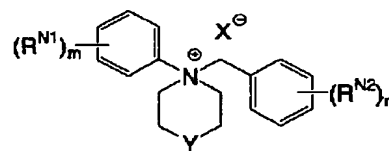
【0012】本発明の作用は明確ではないが、一般式(1)に示すような環構造を有するアンモニウム化合物は、アルカリ可溶性樹脂中において、樹脂と静電的相互作用により強力な溶解抑制作用(インヒビション)を発生するとともに、ヒートモード露光時には、そのリジッドな骨格のため、環構造により  $N^1$  原子が立体的に覆い隠され、分子側鎖の運動性が制限されることで、一旦解除されたバインダーとの相互作用を再び形成しにくく、効果的にインヒビションが解除されるため、画像部(未露光部)の強度と非画像部(露光部)のアルカリ現像液に対する優れた溶解性とが両立され、非常に大きな溶解性ディスクリを与えられ、また、この結果として、感度を下げることなく現像ラチチュードと耐傷性の向上を実現していると考えている。

【0013】前記一般式(1)で表される化合物のうち、下記一般式(1-N)で表されるアンモニウム化合物は、新規化合物であり、本発明の画像形成材料に特に好適に使用することができる。

【0014】

【化4】

一般式(1-N)



【0015】〔式中、 $R^{N1}$ 、 $R^{N2}$  はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基から選ばれる置換基を表し、 $m$ 、 $n$  は0から5の整数である。 $R^{N1}$ 、 $R^{N2}$  が複数個存在する時は互いに同一であっても異なっても良く、互いに結合して環を形成しても良い。 $Y$  は  $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$  を表し、 $X^-$  は有機酸及び無機酸の共役塩基に相当するアニオンを表す。〕

【0016】なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能であることを意味する。本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printing Technologies, P. 209に記載されているように、感光体材料において光吸収物質(例えば色素)を光励起させ、化学的或いは物理的变化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的变化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在することが知られている。1つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反応物質と何らかの光化学的相互作用(例えば、エネルギー移動、電子移動)をすることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるフォトンモードであり、もう1つは光励起された光吸収物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まった光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや1分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

【0017】上述の各モードを利用した露光プロセスをフォトンモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォトンモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。

例えばn個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォトンモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により1光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには「1光子のエネルギー量 $\geq$ 反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「n個の光子のエネルギー量 $\geq$ 反応のエネルギー量」の関係があれが十分となる。但し、このエネルギー量加算には熱拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分(反応点)から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起-失活過程が起こり熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。

【0018】無論、フォトンモード露光では後続反応種の拡散の影響で似た様な現象が起こる場合もあるが基本的には、このようなことは起こらない。即ち、感光材料の特性として見た場合、フォトンモードでは露光パワー密度( $w/cm^2$ ) (=単位時間当たりのエネルギー密度)に対し感光材料の固有感度(画像形成に必要な反応のためのエネルギー量)は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持できる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォトンモード露光では通常は約 $0.1mJ/cm^2$ 程度の高感度化が達成できるもののどんな少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光ではある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また感光材料の熱安定性との関係から通常は $50mJ/cm^2$ 程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が $5000w/cm^2$ 以上が必要であり、好ましくは $10000w/cm^2$ 以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが $5.0 \times 10^5 w/cm^2$ 以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起こり、光源を汚す等の問題から好ましくない。

【0019】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明の画像形成材料は、画像形成層に上記一般式(1)で表される環構造を有するアンモニウム系化合物、アルカリ可溶性樹脂及び光熱変換剤を含有することを要する。以下に、本発明に係る画像形成層を構成する成分に

ついて順次説明する。

【0020】〔(C)一般式(1)で表される化合物〕一般式(1)中、 $R^1$ から $R^3$ は、それぞれ独立に有機基を表し、 $R^1$ は $N^1$ 原子を含む環構造を形成する残基を表す。ここで、 $R^2$ 、 $R^3$ は互いに結合して環構造を形成してもよく、或いは、 $R^2$ 、 $R^3$ の少なくとも一方が $R^1$ と互いに結合して環構造を形成してもよい。 $X^1$ は、有機酸および無機酸の共役塩基を表す。 $R^1$ は $N^1$ 原子を含む環構造を形成する2価以上の有機基であればいずれのものでもよく、炭化水素系の環構造のみならず、複数の窒素原子を含むものや、酸素原子、硫黄原子などの他のヘテロ原子を含む環構造であってもよい。また、環構造内に二重結合を有するものであってもよく、多環構造をとるものであってもよい。 $R^1$ の好ましい形態としては、形成される環構造が、3員環から10員環であるものを挙げることができ、インヒビション解除性がより効果的な範囲としては、3から8員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると、5員環および6員環であるものが好ましい。 $N^1$ 原子を含む環構造はさらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等が挙げられる。

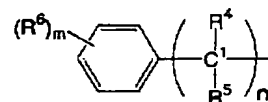
【0021】 $R^2$ 、 $R^3$ は、有機基全般から任意に選択可能であるが、インヒビション即ち、強力な溶解抑制作用を発現するという観点からは、双方の炭素原子数の和が6以上であるアルキル基、アリール基、下記一般式

(2)で表される基、などの基であることが好ましく、さらに、少なくとも一方が、分岐構造或いは環構造を有することが好ましい。また、インヒビション解除性の観点からは、少なくとも一方が芳香環を含むことが好ましく、さらに $R^2$ 、 $R^3$ 双方に芳香環を含む系がより好ましい。

【0022】

【化5】

一般式(2)



【0023】式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は結合可能な任意の置換基を表し、互いに同一でも異なっても良く、また互いに結合して環構造を形成しても良く、同一原子で $C^1$ 炭素原子と結合して2重結合を形成しても良い。 $n$ は0、1のいずれかの整数を表す。 $m$ は0から5の整数を表し、 $R^6$ が複数存在する場合には、互いに同一であっても異なっても良く、互いに結合して環構造を形成しても良い。 $n=1$ の場合、合成適性の観点から、少なくとも $R^4$ 、 $R^5$ のいずれか一方が水素原子である構造が好ましく、両方とも水素原子である構造が最も好ましい。

【0024】 $R^2$ 、 $R^3$ で表される置換基としては、以下

のものを例示することができる。例えばアルキル基（好ましくは炭素数1～20であり、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、具体的には、例えばメチル、エチル、*n*-ブチル、*i*so-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-シクロヘキシルエチル等が挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル、2-シクロヘキセニルメチル等が挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル、等が挙げられる。）、

【0025】アミノ基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～12、特に好ましくは炭素数0～6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ等が挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等が挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等が挙げられる。）、

【0026】アシル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる。）、

【0027】アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特

に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等が挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等が挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられ

る。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる。）、

【0028】カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。）、

【0029】リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル、アゼビニル、オキシラニル等が挙げられる。）、シリル基（好

10

20

30

40

50

ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。)等が挙げられる。

【0030】これらの置換基は更に置換されても良い。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっても良い。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していても良い。

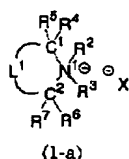
【0031】 $R^2$ 、 $R^3$ として好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、またはそれらをさらに任意に置換した基であり、さらに、インヒビションの観点から、双方の炭素原子数の和が、6以上である事が好ましく、さらに好ましい構造としては、双方の炭素原子数の和が8以上である構造を挙げる事ができ、最も好ましい構造としては、双方の炭素原子数の和が、10以上である構造を挙げる事ができる。

【0032】 $X^-$ は、有機酸および無機酸の共役塩基であれば特に制限はなく、高分子化合物でも低分子化合物でもよく、多価のアニオンであってもよい。これらのアニオンとしては、 $R^{a1}-SO_3^-$ 、 $R^{a1}-SO_2^-$ 、 $R^{a1}-CO_2^-$ 、 $R^{a1}-CS_2^-$ 、 $R^{a1}-O-CS_2^-$ 、 $R^{a1}-S-CS_2^-$ 、 $R^{a1}-O-PO_2^-$ 、 $(R^{a1}-O)_2PO_2^-$ 、 $R^{a1}(R^{a1}-O)PO_2^-$ 、 $R^{a1}-EW^1-Z^--EW^2-R^{a1}$ 、 $(R^{a1})_4B^-$ 、 $Ar^rO^-$ などの有機酸共役塩基に相当するアニオン、または、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SCN^-$ 、 $CN^-$ 、 $SiF_6^-$ 、 $FSO_3^-$ 、 $I_3^-$ 、 $Br_3^-$ 、 $IBr_2^-$ 等の無機酸共役塩基に相当するアニオンを挙げる事ができる。(ここで、 $R^{a1}$ は有機置換基であり、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、またはそれらをさらに置換した基を表し、分子内に複数存在する場合は、互いに独立して選択して良く、また互いに結合して環を形成しても良い。 $EW^1 \sim EW^2$ は電子吸引性基を表し、具体例として $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CN$ 等を挙げる事ができる。 $Z$ は $-CR^{z1}-$ 、 $-N-(R^{z1})$ は水素原子または置換基を表す。 $Ar^r$ はアリール基を表す。

【0033】一般式(1)の化合物のうち、好ましい態様として、一般式(1-a)で表される化合物を挙げる事ができる。

【0034】

【化6】



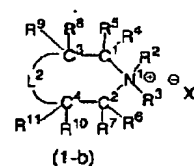
【0035】一般式(1-a)中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $X^-$ はそれぞれ一般式(1)におけるそれらと同義であり、また、好

ましい範囲も同様である。 $R^2$ 、 $R^3$ としてさらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、またはそれらをさらに任意に置換した基であり、さらに、インヒビションの観点から、双方の炭素原子数の和が、6以上である事が好ましく、さらに好ましい構造としては、双方の炭素原子数の和が8以上である構造を挙げる事ができ、最も好ましい構造としては、双方の炭素原子数の和が、10以上である構造を挙げる事ができる。また、 $R^4 \sim R^7$ は、水素原子または置換基を表し、置換基としては、一般式(1)における $R^2$ 、 $R^3$ の例として列挙した置換基を用いる事ができ、互いに同一でも異なっても良く、互いに結合し、環構造を形成しても良く、 $L^1$ 及び $R^2$ 、 $R^3$ と結合し、環構造を形成しても良い。また、 $C^1$ 炭素原子及び $C^2$ 炭素原子が、 $L^1$ と2重結合もしくは3重結合を形成する場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^7$ は存在しなくても良い。 $L^1$ は $-C^1-N^1-C^2-$ を含む環構造を形成する2価以上の連結基及び単結合を表す。 $L^1$ の好ましい形態としては、形成される環構造が、3員環から10員環であるものを挙げる事ができ、インヒビション解除性の観点から、3員環から8員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると5員環及び6員環であるものが好ましい。 $R^4 \sim R^7$ において、2つの置換基が同一原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子または置換基を表し、2重結合を形成しても良い。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基 $-CO-$ を形成しても良い。)

【0036】一般式(1)の化合物のうち、さらに好ましい態様として、一般式(1-b)で表される化合物を挙げる事ができる。

【0037】

【化7】



【0038】一般式(1-b)中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $X^-$ はそれぞれ一般式(1)におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。また、 $R^4 \sim R^7$ は、水素原子または置換基を表し、置換基としては、一般式(1)における $R^2$ 、 $R^3$ の例として列挙した置換基を用いる事ができ、互いに同一でも異なっても良く、互いに結合し、環構造を形成しても良く、 $L^2$ 及び $R^2$ 、 $R^3$ と結合し、環構造を形成しても良い。また、 $C^3$ 炭素原子及び $C^4$ 炭素原子が、それぞれ $C^1$ 炭素原子及び $C^2$ 炭素原子と2重結合もしくは3重結合を形成する場合、 $C^3$ 炭素原子及び $C^4$ 炭素原子が $L^2$ と2重結合もしくは3重結合を形成する場合、また $L^2$ が $C^3$ 炭素原子と $C^4$ 炭素原

子を連結する2重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくても良い。

【0039】 $L^2$ は $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成する2価以上の連結基及び $C^3$ と $C^4$ を連結する単結合及び2重結合を表す。 $L^2$ の好ましい形態としては、形成される環構造が、5員環から10員環であるものを挙げる事ができ、インヒビション解除性の観点から、5員環から8員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると5員環及び6員環であるものが好ましい。 $R^4 \sim R^{11}$ において、2つの置換基が同一原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子または置換基を表し、2重結合を形成しても良い。

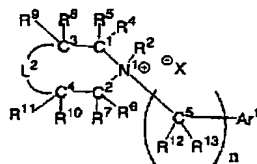
(例： $R^4=R^5=O$ として、カルボニル基 $-CO-$ を形成しても良い。)  $R^4 \sim R^{11}$ において、2つの置換基が隣接する2つの原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子または置換基を表し、3員環を形成しても良い。(例： $R^4=R^5=O$ として、エポキシ基を形成しても良い。)

【0040】一般式(1)の化合物のうち、さらに好ましい態様として、一般式(1-c)で表される化合物を挙

げることができる。

【0041】

【化8】



(1-c)

【0042】一般式(1-c)中、 $R^2$ 、 $X^-$ はそれぞれ一般式(1)におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。 $R^2$ としてさらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、またはそれらをさらに任意に置換した基であり、さらに、インヒビションの観点から、 $R^2$ の炭素原子数が2以上である事が好ましく、さらに好ましくは3以上、特に好ましくは4以上である構造を挙げる事ができる。また、 $R^4 \sim R^{11}$ は、水素原子または置換基を表し、置換基としては、一般式(1)における $R^2$ 、 $R^3$ の例として列挙した置換基を用いる事ができ、互いに同一でも異なっても良く、互いに結合し、環構造を形成しても良く、 $L^2$ 及び $R^2$ 、 $R^3$ と結合し、環構造を形成しても良い。また、 $C^3$ 炭素原子及び $C^4$ 炭素原子が、それぞれ $C^1$ 炭素原子及び $C^2$ 炭素原子と2重結合もしくは3重結合を形成する場合、 $C^3$ 炭素原子及び $C^4$ 炭素原子が $L^2$ と2重結合もしくは3重結合を形成する場合、また $L^2$ が $C^3$ 炭素原子と $C^4$ 炭素原子を連結する2重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくても良い。

【0043】 $Ar^1$ は芳香環基を表し、置換及び無置換

のフェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントレニル、ピリジル、ピラジル、イミダゾリル、キノリニル、インドリル、イソキノリニル、ピロリル、フラニル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、チアゾリル、ピリミジニル等を用いる事ができる。 $Ar^1$ は、 $L^2$ 、 $R^2$ 、 $R^4 \sim R^{13}$ と結合して環構造を形成しても良い。 $n$ は0または正の整数を表し、好ましくは0、1、2、3であり、さらに好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは0、1である。 $n$ が2以上である場合に複数存在する事になる。

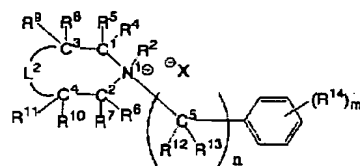
$R^{12}$ 、 $R^{13}$ は互いに同一でも異なっても良く、互いに結合して環構造を形成しても良い。 $L^2$ は $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成する2価以上の連結基及び $C^3$ と $C^4$ を連結する単結合及び2重結合を表す。 $L^2$ の好ましい形態としては、形成される環構造が、5員環から10員環であるものを挙げる事ができ、インヒビション解除性の観点から、5員環から8員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると5員環及び6員環であるものが好ましい。 $R^4 \sim R^{13}$ において、2つの置換基が同一原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子または置換基を表し、2重結合を形成しても良い。(例： $R^4=R^5=O$ として、カルボニル基 $-CO-$ を形成しても良い。)  $R^4 \sim R^{13}$ において、2つの置換基が隣接する2つの原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子または置換基を表し、3員環を形成しても良い。(例： $R^4=R^5=O$ として、エポキシ基を形成しても良い。)

【0044】一般式(1)の化合物のうち、さらに好ましい態様として、一般式(1-d)で表される化合物を挙

げることができる。

【0045】

【化9】



(1-d)

【0046】一般式(1-d)中、 $R^2$ 、 $X^-$ はそれぞれ一般式(1)におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。 $R^2$ としてさらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、またはそれらをさらに任意に置換した基であり、さらに、インヒビションの観点から、 $R^2$ の炭素原子数が2以上である事が好ましく、さらに好ましくは3以上、特に好ましくは4以上である構造を挙げる事ができる。また、 $R^4 \sim R^{14}$ は、水素原子または置換基を表し、置換基としては、一般式(1)における $R^2$ 、 $R^3$ の例として列挙した置換基を用いる事ができ、互いに同一でも異なっても良く、互いに結合し、環構造を形成しても良



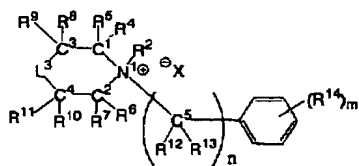
く、 $L^2$  及び  $R^2$ 、 $R^3$  と結合し、環構造を形成しても良い。また、 $C^3$  炭素原子及び  $C^4$  炭素原子が、それぞれ  $C^1$  炭素原子及び  $C^2$  炭素原子と 2 重結合もしくは 3 重結合を形成する場合、 $C^3$  炭素原子及び  $C^4$  炭素原子が  $L^2$  と 2 重結合もしくは 3 重結合を形成する場合、また  $L^2$  が  $C^3$  炭素原子と  $C^4$  炭素原子を連結する 2 重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$  は存在しなくても良い。

【0047】 $m$  は 0～5 の整数を表し、 $m$  が 2 以上の場合に複数存在する  $R^{14}$  は互いに同一でも異なっても良く、互いに結合して環構造を形成しても良い。 $n$  は 0 または正の整数を表し、好ましくは 0、1、2、3 であり、さらに好ましくは 0、1、2 であり、特に好ましくは 0、1 である。 $n$  が 2 以上である場合に複数存在する事になる  $R^{12}$ 、 $R^{13}$  は互いに同一でも異なっても良く、互いに結合して環構造を形成しても良い。 $L^2$  は  $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$  を含む環構造を形成する 2 価以上の連結基及び  $C^3$  と  $C^4$  を連結する単結合及び 2 重結合を表す。 $L^2$  の好ましい形態としては、形成される環構造が、5 員環から 10 員環であるものを挙げる事ができ、インヒビション解除性の観点から、5 員環から 8 員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると 5 員環及び 6 員環であるものが好ましい。 $R^4 \sim R^{14}$  において、2 つの置換基が同一原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子または置換基を表し、2 重結合を形成しても良い。(例： $R^4 = R^5 = O$  として、カルボニル基  $-CO-$  を形成しても良い。)  $R^4 \sim R^{14}$  において、2 つの置換基が隣接する 2 つの原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子または置換基を表し、3 員環を形成しても良い。(例： $R^4 = R^5 = O$  として、エポキシ基を形成しても良い。)

【0048】一般式 (1) の化合物のうち、さらに好ましい態様として、一般式 (1-e) で表される化合物を挙げる事ができる。

【0049】

【化 10】



(1-e)

【0050】一般式 (1-e) 中、 $R^2$ 、 $X^-$  はそれぞれ一般式 (1) におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。 $R^2$  としてさらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、またはそれらをさらに任意に置換した基であり、さらに、インヒビションの観点から、 $R^2$  の炭素原子数が 2 以上である事が好ましく、さらに好ましくは 3 以上、特に好ましくは 4 以上である構造を挙げる事ができる。ま

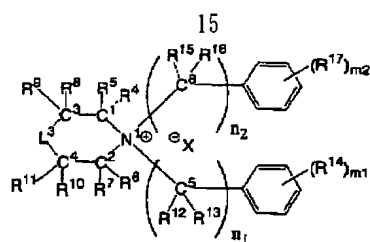
た、 $R^4 \sim R^{14}$  は、水素原子または置換基を表し、置換基としては、一般式 (1) における  $R^2$ 、 $R^3$  の例として列挙した置換基を用いる事ができ、互いに同一でも異なっても良く、互いに結合し、環構造を形成しても良く、 $L^3$  及び  $R^2$  と結合し、環構造を形成しても良い。また、 $C^3$  炭素原子及び  $C^4$  炭素原子が、それぞれ  $C^1$  炭素原子及び  $C^2$  炭素原子と 2 重結合もしくは 3 重結合を形成する場合、 $C^3$  炭素原子及び  $C^4$  炭素原子が  $L^3$  と 2 重結合もしくは 3 重結合を形成する場合、また  $L^3$  が  $C^3$  炭素原子と  $C^4$  炭素原子を連結する 2 重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$  は存在しなくても良い。

【0051】 $m$  は 0～5 の整数を表し、 $m$  が 2 以上の場合に複数存在する  $R^{14}$  は互いに同一でも異なっても良く、互いに結合して環構造を形成しても良い。 $n$  は 0 または正の整数を表し、好ましくは 0、1、2、3 であり、さらに好ましくは 0、1、2 であり、特に好ましくは 0、1 である。 $n$  が 2 以上である場合に複数存在する事になる  $R^{12}$ 、 $R^{13}$  は互いに同一でも異なっても良く、互いに結合して環構造を形成しても良い。 $L^3$  は  $C^3$  と  $C^4$  を連結する単結合及び 2 重結合、または  $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$  を含む環構造を形成する 2 価以上の連結基を表し、連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^{11})-$ 、 $-C(R^{12})(R^{13})-$  を用いる事ができる。 $R^{11} \sim R^{13}$  は水素原子または一般式 (1) における  $R^2$ 、 $R^3$  の例として列挙した置換基を用いる事ができ、 $R^2$ 、 $R^4 \sim R^{14}$  と結合して環構造を形成しても良い。 $R^{16}$ 、 $R^{17}$  は互いに同一でも異なっても良く、互いに結合して環構造を形成しても良い。 $C^3$  及び  $C^4$  と  $L^3$  が 2 重結合を形成する場合、 $R^{11} \sim R^{13}$  は存在しなくても良い。 $R^4 \sim R^{14}$  および  $R^{11} \sim R^{13}$  において、2 つの置換基が同一原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子または置換基を表し、2 重結合を形成しても良い。(例： $R^4 = R^5 = O$  として、カルボニル基  $-CO-$  を形成しても良い。)  $R^4 \sim R^{14}$  および  $R^{11} \sim R^{13}$  において、2 つの置換基が隣接する 2 つの原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子または置換基を表し、3 員環を形成しても良い。(例： $R^4 = R^5 = O$  として、エポキシ基を形成しても良い。)

【0052】一般式 (1) の化合物のうち、さらに好ましい態様として、一般式 (1-f) で表される化合物を挙げる事ができる。

【0053】

【化 11】



(1-f)

【0054】一般式(1-f)中、 $X^-$ は一般式(1)におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。また、 $R^4 \sim R^{17}$ は、水素原子または置換基を表し、置換基としては、一般式(1)における $R^2$ 、 $R^3$ の例として列挙した置換基を用いる事ができ、互いに同一でも異なっても良く、互いに結合し、環構造を形成しても良く、 $L^3$ 及び $R^2$ 、 $R^3$ と結合し、環構造を形成しても良い。また、 $C^3$ 炭素原子及び $C^4$ 炭素原子が、それぞれ $C^1$ 炭素原子及び $C^2$ 炭素原子と2重結合もしくは3重結合を形成する場合、 $C^3$ 炭素原子及び $C^4$ 炭素原子が $L^3$ と2重結合もしくは3重結合を形成する場合、また $L^3$ が $C^3$ 炭素原子と $C^4$ 炭素原子を連結する2重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくても良い。

【0055】 $m_1$ 、 $m_2$ は0～5の整数を表し、 $m_1$ および $m_2$ が2以上の場合に複数存在する $R^{14}$ 及び $R^{17}$ は互いに同一でも異なっても良く、互いに結合して環構造を形成しても良い。 $n_1$ 、 $n_2$ は0または正の整数を表し、好ましくは0、1、2、3であり、さらに好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは0、1である。 $n_1$ 及び $n_2$ が2以上である場合に複数存在する事になる $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は互いに同一でも異なっても良く、互いに結合して環構造を形成しても良い。 $L^3$ は $C^3$ と $C^4$ を連結する単結合及び2重結合、または $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成

16

する2価以上の連結基を表し、連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^{11})-$ 、 $-C(R^{12})(R^{13})-$ を用いる事ができる。 $R^{11} \sim R^{13}$ は水素原子または一般式(1)における $R^2$ 、 $R^3$ の例として列挙した置換基を用いる事ができ、 $R^2$ 、 $R^4 \sim R^{14}$ と結合して環構造を形成しても良い。 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ は互いに同一でも異なっても良く、互いに結合して環構造を形成しても良い。 $C^3$ 及び $C^4$ と $L^3$ が2重結合を形成する場合、 $R^{11} \sim R^{13}$ は存在しなくても良い。 $R^4 \sim R^{17}$ および $R^{11} \sim R^{13}$ において、2つの置換基が同一原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子または置換基を表し、2重結合を形成しても良い。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基 $-CO-$ を形成しても良い。)  
 $R^4 \sim R^{17}$ および $R^{11} \sim R^{13}$ において、2つの置換基が隣接する2つの原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子または置換基を表し、3員環を形成しても良い。(例： $R^4 = R^8 = O$ として、エポキシ基を形成しても良い。)

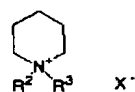
【0056】以下、本発明で好適に用いられる一般式

(1)で表される化合物の具体例を挙げるが、上記一般式(1)で表される化合物であれば、この範囲において任意に選択することが可能であり、本発明が以下の例示化合物に限定されるものではない。化合物番号I-1～I-61で示されるのは、N原子を含む環構造が6員環の例であり、II-1～II-17で示されるのは、N原子を含む環構造が5員環の例である。また、III-1～III-17で示されるのは、N原子を含む環構造がメチル基を置換基として有する6員環の例であり、IV-1～IV-17で示されるのは、N原子及びO原子を含む環構造が6員環の例である。

【0057】

【化12】

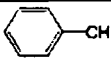
17



化合物 番号	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{X}^+$
I-1			$\text{I}^-$
I-2			$\text{Br}^-$
I-3			$\text{Br}^-$
I-4			$\text{Br}^-$
I-5			$\text{Br}^-$
I-6			$\text{PF}_6^-$
I-7			$\text{TsO}^-$
I-8			$\text{BF}_4^-$
I-9			$\text{TsO}^-$
I-10			$\text{PF}_6^-$
I-11			$\text{TsO}^-$
I-12			$\text{Br}^-$
I-13			$\text{Br}^-$
I-14			$\text{PF}_6^-$
I-15			$\text{TsO}^-$

【0058】

【化13】

化合物 番号	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>-</sup>
I-16			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
I-17			TsO <sup>-</sup>
I-18			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
I-19			TsO <sup>-</sup>
I-20			TsO <sup>-</sup>
I-21			TsO <sup>-</sup>
I-22			TsO <sup>-</sup>
I-23			TsO <sup>-</sup>
I-24			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
I-25			TsO <sup>-</sup>
I-26			TsO <sup>-</sup>
I-27			TsO <sup>-</sup>

化合物 番号	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>-</sup>
I-28			TsO <sup>-</sup>
I-29			TsO <sup>-</sup>
I-30			TsO <sup>-</sup>
I-31			TsO <sup>-</sup>
I-32			Br <sup>-</sup>
I-33			TsO <sup>-</sup>
I-34			TsO <sup>-</sup>
I-35			BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
I-35			TsO <sup>-</sup>
I-36			BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
I-37			Br <sup>-</sup>

【0060】

30 【化15】

化合物 番号	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>-</sup>
I-38			Br <sup>-</sup>
I-39			Br <sup>-</sup>
I-40			TsO <sup>-</sup>
I-41			TsO <sup>-</sup>
I-42			Br <sup>-</sup>
I-43			Br <sup>-</sup>
I-44			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
I-45			BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
I-46			TsO <sup>-</sup>

【0061】

【化16】

化合物 番号	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>-</sup>
I-47			Br <sup>-</sup>
I-48			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
I-49			Br <sup>-</sup>
I-50			TsO <sup>-</sup>
I-51			TsO <sup>-</sup>
I-52			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
I-53			Br <sup>-</sup>
I-54			Br <sup>-</sup>
I-55			TsO <sup>-</sup>
I-56			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>

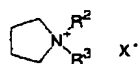
【0062】

【化17】

化合物 番号	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>-</sup>
I-57			Br <sup>-</sup>
I-58			TsO <sup>-</sup>
I-59			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
I-60			Br <sup>-</sup>
I-61			TsO <sup>-</sup>

【0063】

【化18】



化合物 番号	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>-</sup>
II-1			I <sup>-</sup>
II-2			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
II-3			Br <sup>-</sup>
II-4			Br <sup>-</sup>
II-5			Br <sup>-</sup>
II-6			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
II-7			Br <sup>-</sup>
II-8			TsO <sup>-</sup>
II-9			Br <sup>-</sup>
II-10			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
II-11			Br <sup>-</sup>

【0064】

【化19】

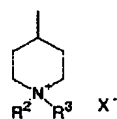
化合物 番号	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>-</sup>
II-12			TsO <sup>-</sup>
II-13			TsO <sup>-</sup>
II-14			TsO <sup>-</sup>
II-15			TsO <sup>-</sup>
II-16			TsO <sup>-</sup>
II-17			TsO <sup>-</sup>

【0065】

【化20】



29



化合物 番号	$R^2$	$R^3$	$X^-$
III-1			$I^-$
III-2			$PF_6^-$
III-3			$Br^-$
III-4			$Br^-$
III-5			$Br^-$
III-6			$PF_6^-$
III-7			$Br^-$
III-8			$TsO^-$
III-9			$Br^-$
III-10			$PF_6^-$

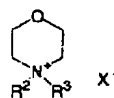
【 0 0 6 6 】

【化 2 1】

化合物 番号	$R^2$	$R^3$	$X^-$
III-11			$Br^-$
III-12			$TsO^-$
III-13			$TsO^-$
III-14			$TsO^-$
III-15			$TsO^-$
III-16			$TsO^-$
III-17			$TsO^-$

【 0 0 6 7 】

【化 2 2】



化合物 番号	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>-</sup>
IV-1			I <sup>-</sup>
IV-2			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
IV-3			Br <sup>-</sup>
IV-4			Br <sup>-</sup>
IV-5			Br <sup>-</sup>
IV-6			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
IV-7			Br <sup>-</sup>
IV-8			TsO <sup>-</sup>
IV-9			Br <sup>-</sup>
IV-10			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
IV-11			Br <sup>-</sup>

【 0 0 6 8 】

【 化 2 3 】

化合物 番号	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>-</sup>
IV-12			TsO <sup>-</sup>
IV-13			TsO <sup>-</sup>
IV-14			TsO <sup>-</sup>
IV-15			TsO <sup>-</sup>
IV-16			TsO <sup>-</sup>
IV-17			TsO <sup>-</sup>

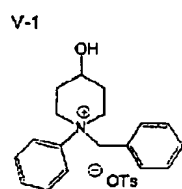
【 0 0 6 9 】 また、化合物番号 V-1 ~ V-22 で示される以下の各種化合物も本発明の効果を発揮し得る一般

式 (1) で表される化合物として好適に用いられる。

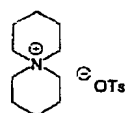
【 0 0 7 0 】

【化 2 4】

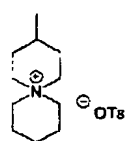
33



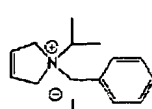
V-2



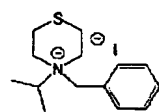
V-3



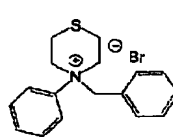
V-4



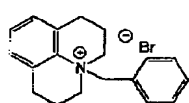
V-5



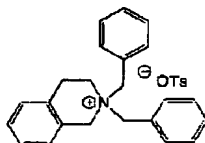
V-6



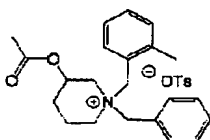
V-7



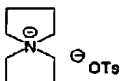
V-8



V-9

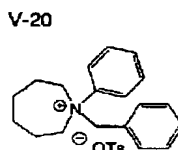
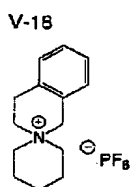
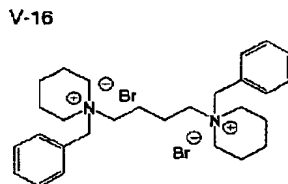
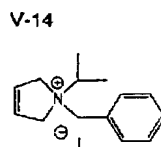
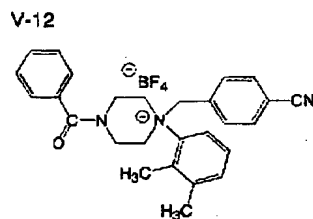
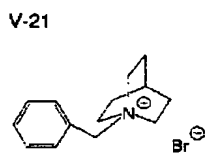
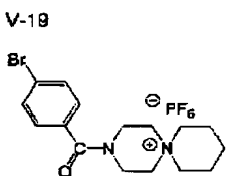
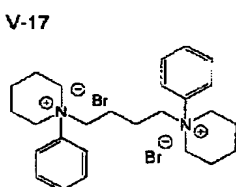
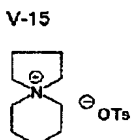
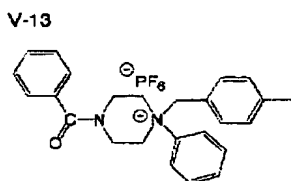
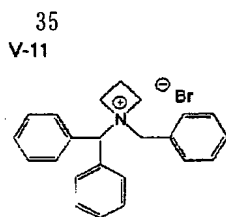


V-10

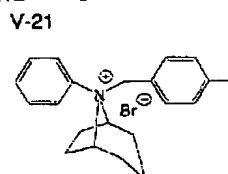


【0071】

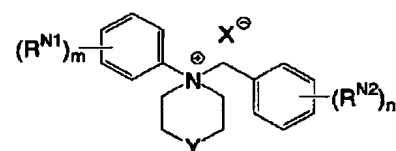
【化 2 5】



## 【化26】



## 一般式(1-N)



【0072】

【0073】前記一般式(1)で表される化合物のうち、N¹原子を含む環構造が6員脂環(ピペリジン環構造)であって、N¹原子に直接結合した芳香環とCH₂を介して結合した芳香環とを有する構造の化合物、即ち、下記一般式(1-N)で表されるアンモニウム系化合物は、新規化合物であり、本発明の画像形成材料に特に好適に使用することができる。

【0074】

【化27】

【0075】式中、R¹、R²はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコシカルボニルアミノ基、アリールオシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ

基、アリールチオ基、スルホニル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基から選ばれる置換基を表し、 $m, n$  は0から5の整数である。 $R^{N1}, R^{N2}$  が複数個存在する時は互いに同一であっても異なっても良く、互いに結合して環を形成しても良い。 $R^{N1}, R^{N2}$  は、環状でも直鎖状であっても、分岐鎖を有するものであってもよく、これらはさらに同じ群から選ばれる置換基を有していても良い。 $Y$  は  $-CH_2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$  を表す。

【0076】一般式(1-N)においては、先に述べたピペリジン環構造と2つの芳香環とを有するこの構造を有する化合物が新規化合物であり、対アニオン( $X^-$ )には、特に制限はなく、一般式(1)におけるのと同義のものを適用することができる。即ち、 $X^-$  は有機酸及び無機酸の共役塩基に相当するアニオンを表し、 $R^{A1}-SO_3^-$ ,  $R^{A1}-SO_2^-$ ,  $R^{A1}-CO_2^-$ ,  $R^{A1}-O-PO_2^-$ ,  $(R^{A1}-O)_2PO_2^-$ ,  $R^{A1}(R^{A1}-O)PO_2^-$ ,  $R^{A1}-EW^1-Z^-EW^2-R^{A1}$ ,  $(R^{A1})_4B^-$ ,  $Ar^XO^-$  などの有機酸共役塩基に相当するアニオン、または、 $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CN^-$ ,  $SiF_6^-$ ,  $FSO_3^-$  等の無機酸共役塩基に相当するアニオンを表す。ここで、 $R^{A1}$  は有機置換基であり、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラールキル基、またはそれらをさらに置換した基を表し、分子内に複数存在する場合は、互いに独立して選択して良く、また互いに結合して環を形成しても良い。 $EW^1 \sim EW^2$  は電子吸引性基を表し、具体例として  $-SO-$ ,  $-CO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-CF_3$  等を挙げる事ができる。 $Z$  は  $-CR^{A1}-$ ,  $-N-(R^{A1})$  ( $R^{A1}$  は水素原子または置換基) を表す。 $Ar^X$  は置換又は無置換のアリール基を表す。このような構造を有する新規アンモニウム化合物としては、具体的には、前記例示化合物中、(I-2) ~ (I-4)、(I-6) ~ (I-11)、(I-39)、(I-41)、(I-45)、(I-51)、(I-53)、(I-59)、(IV-3)、(IV-9)、(IV-12)、(IV-15)、(IV-16)、(V-6) などが挙げられる。

【0077】以下に、一般式(1-N)で表される化合物の代表的な合成例を示す。

【合成例1: 1-(4-メチルフェニル)ピペリジンの合成】反応容器に1, 5-ジブロモペンタン(43 g, 186.6 mmol)、炭酸ナトリウム(30 g, 280 mmol)、メタノール100 mlを量り取り室温で攪拌、次いでp-トルイジン(10 g, 93.3 mmol)をメタノール(50 ml)に溶かし、反応液に滴下して加えた。反応液を55℃に加温し5時間攪拌した後、反応液を濾過し得られた濾液を減圧濃縮した。得られた油状混合物を酢酸エチルに溶解し、分液ロートを用

いて飽和重曹水で洗浄後、3%塩酸で抽出した。水相を攪拌しながら重曹を添加して中和した後、酢酸エチルで3回抽出した。得られた酢酸エチル溶液を混合し、硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過、減圧濃縮、減圧蒸留によって1-(4-メチルフェニル)ピペリジンを得た(8.2 g, 収率50.3%)。

【沸点(BP): 110-112℃(2.2 mmHg)  
1H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 300 MHz): 7.07(d, 2H), 6.86(d, 2H), 3.09(t, 4H), 2.27(s, 3H), 1.73(qui, 4H), 1.5-1.65(multi, 2H)】

【0078】【合成例2: 4-メチルベンジル(4-メチルフェニル)ピペリジニウムブロミドの合成】反応容器に1-(4-メチルフェニル)ピペリジン(4.0 g, 22.8 mmol)、アセトン10 mlを量り取り室温で攪拌、次いで $\alpha$ -ブロモ-p-キシレン(5 g, 27.4 mmol)を添加した。室温で3時間攪拌後、酢酸エチル20 mlを加え、さらに30分攪拌し、吸引濾過により白色粉体を濾取した。得られた粉体を乾燥し4-メチルベンジル(4-メチルフェニル)ピペリジニウムブロミドを得た(6.8 g, 収率83%)。

【融点(mp.): 135-137℃;  
1H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 300 MHz): 7.33(d, 2H), 7.25(d, 2H), 6.95(d, 2H), 6.83(d, 2H), 5.28(s, 2H), 4.89(t, 2H), 4.31(d, 2H), 2.43(s, 3H), 1.8-2.1(multi, 3H), 1.5-1.7(multi, 3H)】

【0079】【合成例3: 4-メチルフェニルベンジルピペリジニウムヘキサフルオロホスフェートの合成】4-メチルフェニルベンジルピペリジニウムブロミド(13.85 g, 0.04 mmol)を脱イオン水20 ml溶解した水溶液と、ポタシウムヘキサフルオロホスフェート(KPF<sub>6</sub>, 8.83 g, 0.048 mmol)を脱イオン水30 mlに溶解した水溶液を室温で混合し、生じた白色固体を濾取した。得られた白色固体を脱イオン水300 mlで洗浄し、濾過、乾燥して4-メチルフェニルベンジルピペリジニウムヘキサフルオロホスフェートを得た(15.6 g, 収率95%)。

【mp. 203-204℃;  
1H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 300 MHz): 7.4-7.6(multi, 5H), 6.98(d, 2H), 6.83(d, 2H), 5.40(d, 2H), 4.90(t, 2H), 4.42(d, 2H), 2.25(s, 3H), 1.8-2.1(multi, 3H), 1.5-1.7(multi, 3H)】

【0080】【合成例4: 4-メチルフェニルベンジルピペリジニウムトシラートの合成】4-メチルフェニル

ベンジルピペリジニウムブロミド (13.85 g, 0.04 mmol)、p-トルエンスルホン酸ナトリウム (9.32 g, 0.048 mmol) を脱イオン水 50 ml に溶解した水溶液を分液ロートを用いてクロロホルム 50 ml で 2 回抽出した。得られたクロロホルム相を混合し脱イオン水 50 ml で洗浄後、濾過乾燥し 4-メチルフェニルベンジルピペリジニウムトシラートを得た (16.1 g, 収率 92%)。

[mp. 176-177℃;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 7.91 (d, 2H), 7.45 (t, 3H), 7.37 (multi, 2H), 7.16 (d, 2H), 6.89 (d, 2H), 6.64 (d, 2H), 5.06 (s, 2H), 4.55 (t, 2H), 4.36 (d, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 1.8-2.0 (multi, 3H), 1.5-1.7 (multi, 3H)]

【0081】本発明の画像形成材料に用いられる一般式 (1) で表される化合物は、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。この化合物の含有量としては、膜形成性の観点から画像形成層の全固形分重量の 50% 以下であることが好ましく、画像形成性が極めて良好であるという観点からは、0.1%~30% の範囲であることが好ましく、また、耐刷性等の印刷性能と、画像形成性を高いレベルで両立する添加量として、0.5%~15% の範囲であることが最も好ましい。

【0082】〔(A) 水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂〕本発明のポジ型の画像形成層に使用できる (A) 水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂 (以下、適宜、アルカリ可溶性樹脂と称する) としては、高分子中の主鎖および/または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。中でも、下記 (1)~(6) に挙げる酸性基を高分子の主鎖および/または側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点、溶解抑制能発現の点で好ましい。

【0083】

- (1) フェノール基 ( $-\text{Ar}-\text{OH}$ )
- (2) スルホンアミド基 ( $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$ )
- (3) 置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。)  
[ $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{R}$ ,  $-\text{CONH}\text{SO}_2\text{R}$ ]
- (4) カルボン酸基 ( $-\text{CO}_2\text{H}$ )
- (5) スルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )
- (6) リン酸基 ( $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ )

【0084】上記 (1)~(6) 中、Ar は置換基を有していてもよい 2 価のアリール連結基を表し、R は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0085】上記 (1)~(6) より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂の中でも、(1) フェノール基、(2) スルホンアミド基および (3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく、特に、(1) フェノール基または (2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

【0086】上記 (1)~(6) より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、以下のものを挙げるができる。

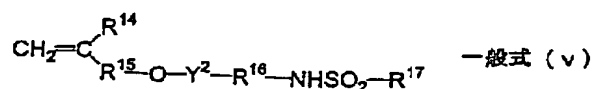
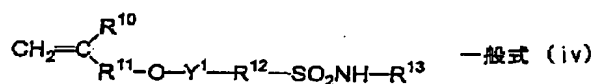
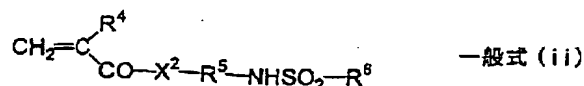
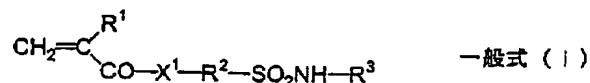
(1) フェノール基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール (m-, p-, または m-p-混合のいずれでもよい) とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、およびピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げるができる。さらに、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を挙げることもできる。或いは、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を用いることもできる。

【0087】フェノール基を有する化合物としては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0088】(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式 (i)~一般式 (v) で表される化合物が挙げられる。

【0089】

【化 28】



【0090】〔式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  は、それぞれ独立に—O—または— $\text{NR}^7$ を表す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に水素原子又は— $\text{CH}_3$ を表す。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{12}$ 、及び、 $\text{R}^{16}$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^7$ 、及び、 $\text{R}^{13}$ は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^{17}$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に水素原子又は— $\text{CH}_3$ を表す。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{15}$ は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ は、それぞれ独立に単結合又はCOを表す。〕

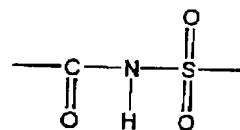
【0091】一般式(i)～一般式(v)で表される化合物のうち、本発明のポジ型平版印刷用材料では、特に、m-アミノスルホンルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホンルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0092】(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合

物を挙げることができる。

【0093】

【化29】



【0094】具体的には、N-(p-トルエンスルホンル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホンル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0095】(4) カルボン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

(5) スルホン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

(6) リン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

【0096】ポジ型画像形成層に用いるアルカリ可溶性樹脂を構成する、前記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以

上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を 2 種以上共重合させたものを用いることもできる。

【0097】前記共重合体は、共重合させる (1) ~ (6) より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に 10 モル%以上含まれているものが好ましく、20 モル%以上含まれているものがより好ましい。10 モル%未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。

【0098】本発明では、化合物を共重合してアルカリ可溶性樹脂を共重合体として用いる場合、共重合させる化合物として、前記 (1) ~ (6) の酸性基を含まない他の化合物を用いることもできる。(1) ~ (6) の酸性基を含まない他の化合物の例としては、下記 (m1) ~ (m12) に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

(m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は 2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

【0099】(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0100】アルカリ可溶性樹脂としては、赤外線レーザー等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性水酸基を有することが好ましく、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール (m-, p-, 又は m-/p-混合のいずれでもよい) 混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

【0101】また、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、更に、米国特許第 4, 123, 279 号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数 3~8 のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

【0102】アルカリ可溶性樹脂は、その重量平均分子量が 500 以上であることが画像形成性の点で好ましく、1,000~700,000 であることがより好ましい。また、その数平均分子量が 500 以上であることが好ましく、750~650,000 であることがより好ましい。分散度 (重量平均分子量/数平均分子量) は 1.1~10 であることが好ましい。

【0103】また、これらのアルカリ可溶性樹脂は単独で用いるのみならず、2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第 4, 123, 279 号明細書に記載されているような、t-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数 3~8 のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、本発明者らが先に提出した特開 2000-241972 号公報に記載の芳香環上に電子吸引性基を有するフェノール構造を有するアルカリ可溶性樹脂などを併用してもよい。

【0104】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、その合計の含有量が、画像形成層全固形分中、30~98 重量%が好ましく、40~95 重量%がより好ましい。含有量が 30 重量%未満である場合には、耐久性が悪化する傾向にあり、また、98 重量%を超える場合には、



感度、画像形成性が低下する傾向があるため好ましくない。

【0105】〔(B) 光熱変換剤〕本発明に用いられる光熱変換剤としては、記録に使用する光エネルギー照射線を吸収し、熱を発生する物質であれば特に吸収波長域の制限はなく用いることができるが、入手容易な高出力レーザーへの適合性の観点から波長 760 nm から 1200 nm に吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料が好ましく挙げられる。

【0106】染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和 45 年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、オキソノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

【0107】好ましい染料としては、例えば、特開昭 58-125246 号、特開昭 59-84356 号、特開昭 59-202829 号、特開昭 60-78787 号等に記載されているシアニン染料、特開昭 58-173696 号、特開昭 58-181690 号、特開昭 58-194595 号等に記載されているメチン染料、特開昭 58-112793 号、特開昭 58-224793 号、特開昭 59-48187 号、特開昭 59-73996 号、特開昭 60-52940 号、特開昭 60-63744 号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭 58-112792 号等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許 434, 875 号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0108】また、米国特許第 5, 156, 938 号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第 3, 881, 924 号記載の置換されたアリアルベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭 57-142645 号(米国特許第 4, 327, 169 号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭 58-181051 号、同 58-220143 号、同 59-41363 号、同 59-84248 号、同 59-84249 号、同 59-146063 号、同 59-146061 号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 59-216146 号記載のシアニン色素、米国特許第 4, 283, 475 号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平 5-13514 号、同 5-19702 号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

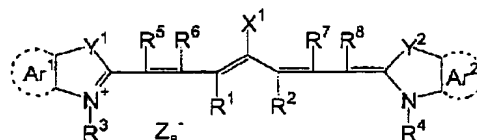
【0109】また、染料として好ましい別の例として米国特許第 4, 756, 993 号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0110】これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、下記一般式(a)～一般式(e)で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式(a)で示されるシアニン色素は、本発明の重合性組成中で使用した場合に、高い重合活性を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0111】

【化 30】

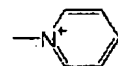
一般式(a)



【0112】一般式(a)中、X<sup>1</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh<sub>2</sub>、X<sup>2</sup>-L<sup>1</sup>又は以下に示す基を表す。ここで、X<sup>2</sup>は酸素原子又は、硫黄原子を示し、L<sup>1</sup>は、炭素原子数 1～12 の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1～12 の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Se を示す。

【0113】

【化 31】



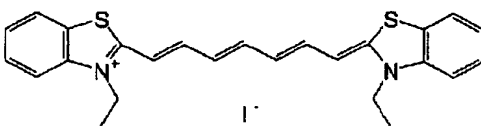
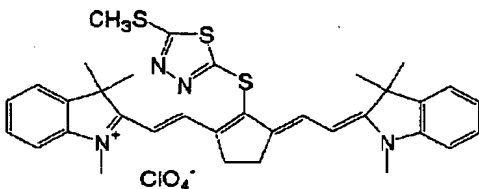
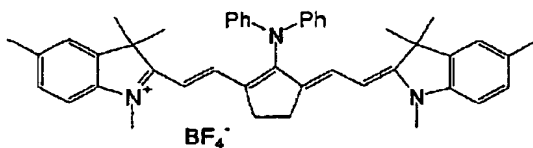
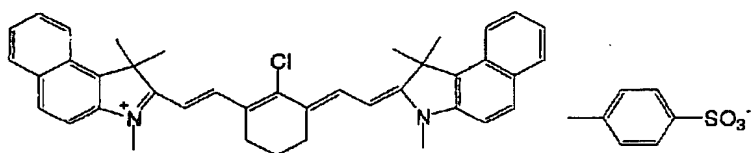
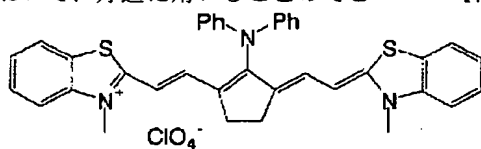
【0114】R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～12 の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

【0115】Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子又は炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z<sup>+</sup>

47

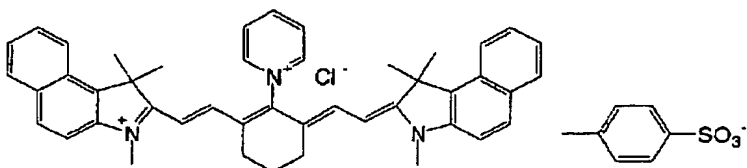
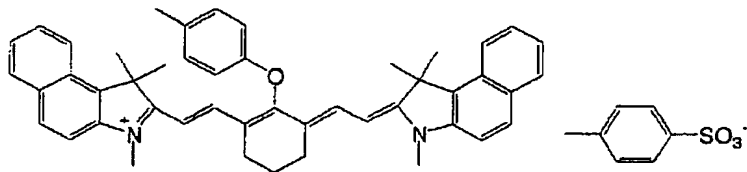
は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$  のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 $Za^-$  は必要ない。好ましい  $Za^-$  は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0116】本発明において、好適に用いることのでき



【0118】

【化33】



【0119】

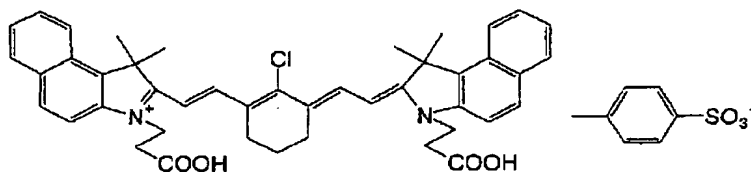
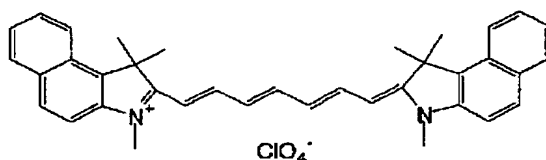
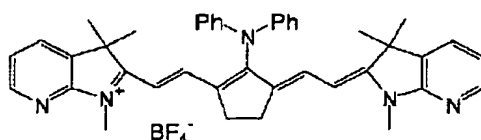
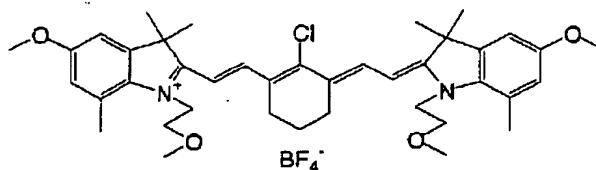
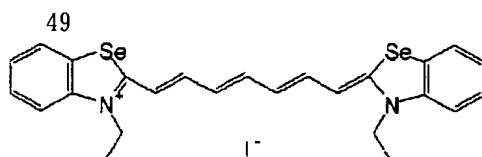
50 【化34】

48

る一般式 (a) で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特願平 11-310623 号明細書の段落番号 [0017] ~ [0019]、特願 2000-224031 号明細書の段落番号 [0012] ~ [0038]、特願 2000-211147 号明細書の段落番号 [0012] ~ [0023] に記載されたものを挙げることができる。

【0117】

【化32】

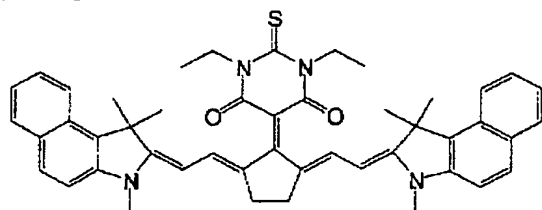


【0120】

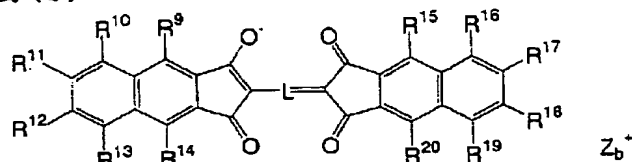
【化35】

【0121】

30 【化36】



一般式 (b)



【0122】前記一般式 (b) 中、L は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Z<sub>b</sub><sup>+</sup> は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ビリジニウム、アルカリ金属カチオン (Ni<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>) などが挙げられる。R<sup>9</sup> ~ R<sup>14</sup> 及び R<sup>15</sup> ~ R<sup>20</sup> は互いに独立に水素原子又はハロゲン

原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを 2 つ若しくは 3 つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、前記一般式 (b) 中、L が共役炭素原子数 7 のメチン鎖を表すもの、及び、R<sup>9</sup> ~ R<sup>14</sup> 及び R<sup>15</sup> ~ R<sup>20</sup> がすべて水素原子を表すものが入手の容易性

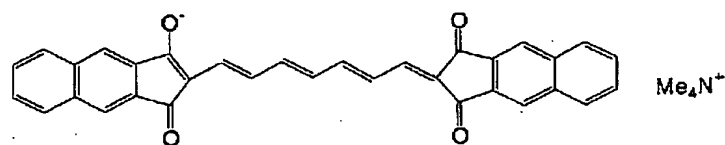
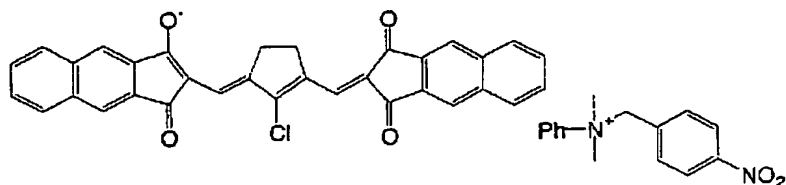
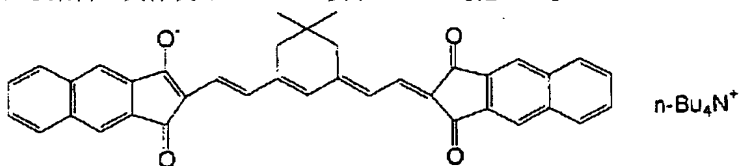
と効果の観点から好ましい。

【0123】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (b) で示される染料の具体例としては、以下

に例示するものを挙げるができる。

【0124】

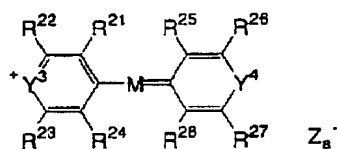
【化37】



【0125】

【化38】

一般式 (c)

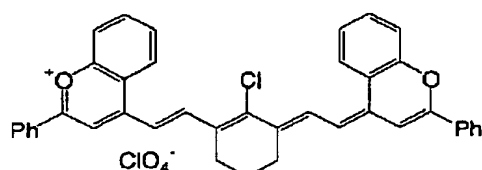
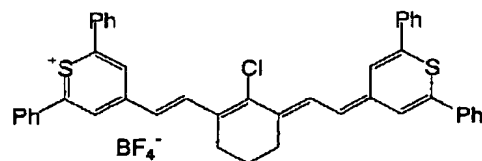
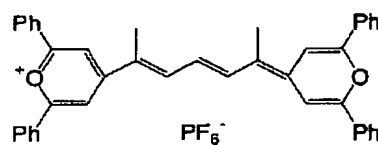
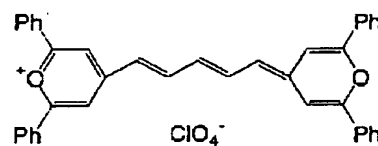
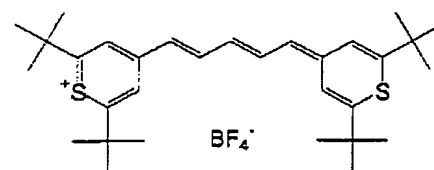


【0126】前記一般式 (c) 中、Y<sup>3</sup> 及び Y<sup>4</sup> は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。M は、共役炭素数 5 以上のメチン鎖を表す。R<sup>21</sup> ~ R<sup>24</sup> 及び R<sup>25</sup> ~ R<sup>28</sup> は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中 Z<sup>a-</sup> は対アニオンを表し、前記一般式 (a) における Z<sup>a-</sup> と同義である。

【0127】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (c) で示される染料の具体例としては、以下

【0128】

【化39】

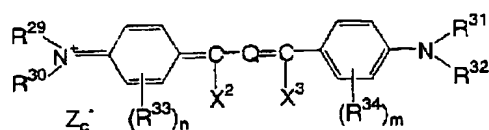


【0129】

【化40】

53

一般式 (d)

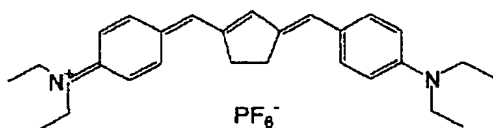
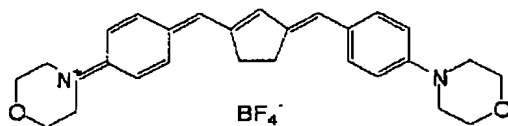
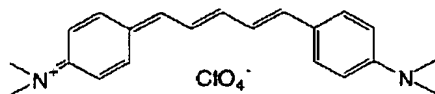


【0130】前記一般式 (d) 中、 $R^{29}$  ないし  $R^{31}$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。 $R^{33}$  及び  $R^{34}$  は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。 $n$  及び  $m$  は各々独立に 0 ないし 4 の整数を示す。 $R^{29}$  と  $R^{30}$ 、又は  $R^{31}$  と  $R^{32}$  はそれぞれ結合して環を形成してもよく、また  $R^{29}$  及び／又は  $R^{30}$  は  $R^{33}$  と、また  $R^{31}$  及び／又は  $R^{32}$  は  $R^{34}$  と結合して環を形成しても良く、さらに、 $R^{33}$  或いは  $R^{34}$  が複数存在する場合に、 $R^{33}$  同士あるいは  $R^{34}$  同士は互いに結合して環を形成してもよい。 $X^2$  及び  $X^3$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、 $X^2$  及び  $X^3$  の少なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。 $Q$  は置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、2 価の有機基とともに環構造を形成してもよい。 $Zc^-$  は対アニオンを示し、前記一般式 (a) における  $Za^-$  と同義である。

【0131】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0132】

【化 4 1】

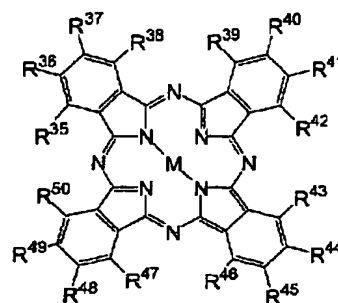


【0133】

【化 4 2】

54

一般式 (e)

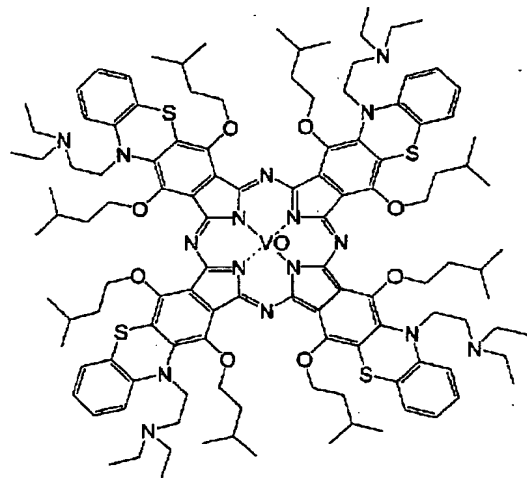
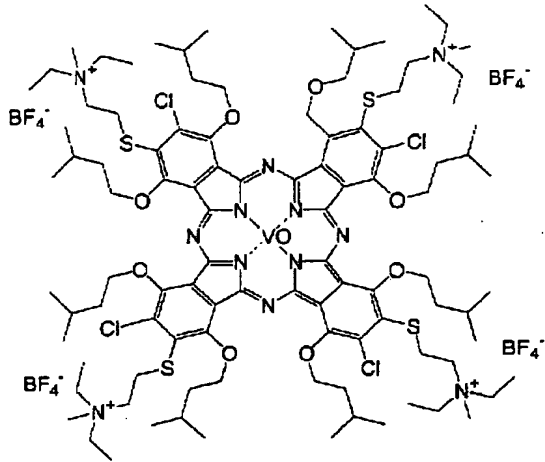


【0134】前記一般式 (e) 中、 $R^{35} \sim R^{50}$  はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。 $M$  は 2 つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表の I A、II A、II B、IV B 族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

【0135】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (e) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0136】

【化 4 3】



【0137】本発明において赤外線吸収剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊に記載されている顔料が挙げられる。

【0138】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0139】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法に

は、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0140】顔料の粒径は0.01 $\mu$ m~10 $\mu$ mの範囲にあることが好ましく、0.05 $\mu$ m~1 $\mu$ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 $\mu$ m~1 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 $\mu$ m未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 $\mu$ mを越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

【0141】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0142】これらの光熱変換剤である顔料もしくは染料は、画像形成層を構成する全固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~30重量%、染料の場合特に好ましくは0.5~10重量%、顔料の場合特に好ましくは0.1~10重量%の割合で添加することができる。ただし、重層感材の上層に用いる場合は、基板界面における現像性の問題がない分、添加量の自由度が高く、全固形分に対して0.01~50重量%、好ましくは0.1~40重量%、特に好ましくは、0.5~30重量%の割合で添加することができる。

【0143】〔その他の成分〕本発明のポジ型画像形成層を形成するにあたっては、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えばオニウム塩、オーキノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。

【0144】本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載

のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等があげられる。オニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものがあげられる。

【0145】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ- $\alpha$ -トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0146】好適なキノンジアジド類としては $\alpha$ -キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる $\alpha$ -キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の $\alpha$ -キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物

を用いることができる。つまり、 $\alpha$ -キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、 $\alpha$ -キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる $\alpha$ -キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライト-センシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた $\alpha$ -キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノ- (1, 2) -ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号及び同第3,188,210号に記載されているベンゾキノ- (1, 2) -ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0147】さらにナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な $\alpha$ -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。

【0148】 $\alpha$ -キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは印刷版材料全固形分に対し、1~50重量%、更に好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用するが、数種の混合物として使用してもよい。

【0149】 $\alpha$ -キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは1~50重量%、更に好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%である。本発明の添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

【0150】また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号

明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- $\Delta^4$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の印刷版材料中に占める割合は、0.05~20重量%が好ましく、より好ましくは0.1~15重量%、特に好ましくは0.1~10重量%である。

【0151】また、本発明に係る画像形成層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられる。シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好まし

く、具体例として、(株)チッソ社製、DBE-224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534、独Tegoco社製、Tegoco Glide 100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げる事が出来る。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の印刷版材料中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0152】本発明における画像形成層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げる事が出来る。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げる事が出来る。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0153】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)などを挙げる事が出来る。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01~10重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。更に本発明の印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴ



マー及びポリマー等が用いられる。

【0154】また、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、さらには、特開平 8-276558 号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物、及び、本発明者らが先に提案した特開平 11-160860 号公報に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物などを目的に応じて適宜添加することができる。

【0155】本発明の画像形成材料は、この画像形成層を適当な支持体上に形成してなるものであり、平版印刷版原版、カラープルーフ、ディスプレイ材料などのさまざまな用途に適用し得るが、特に赤外線レーザ露光によるダイレクト製版可能なヒートも度対応平版印刷版原版として有用である。以下に、本発明の画像形成材料を平版印刷版原版を適用する例を挙げて、具体的な態様について説明する。本発明に係る平版印刷版原版は感光層

(画像形成層) 塗布液や保護層などの所望の層の塗布液用成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。また、目的に応じて、保護層、樹脂中間層、バックコート層なども同様に形成することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは 1~50 重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、平版印刷版原版の画像形成層についていえば一般的に 0.5~5.0 g/m<sup>2</sup> が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像形成層の皮膜特性は低下する。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。本発明における画像形成層中には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば特開昭 62-170950 号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、画像形成層全固形分中 0.01~1 重量%、さらに好ましくは 0.05~0.5 重量%である。

【0156】〔樹脂中間層〕平版印刷版原版には、必要

に応じて、画像形成層と支持体の間に樹脂中間層を設けることができる。この樹脂中間層を設けることで、露光によりアルカリ現像液への溶解性が向上する赤外線感応層である画像形成層が、露光面或いはその近傍に設けらることで赤外線レーザに対する感度が良好であるとともに、支持体と該赤外線感応層との間に高分子からなる樹脂中間層が存在し、断熱層として機能し、赤外線レーザの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率良く画像形成に使用されることからの高感度化も図れるという利点を有する。また、未露光部においては、アルカリ現像液に対して非浸透性である画像形成層自体が樹脂中間層の保護層として機能するために、現像安定性が良好になるとともにディスクリミネーションに優れた画像が形成され、且つ、経時的な安定性も確保されるものと考えられ、露光部においては、溶解抑制能が解除された画像形成層の成分が速やかに現像液に溶解、分散し、さらには、支持体に隣接して存在するこの樹脂中間層自体がアルカリ可溶性高分子からなるものであるため、現像液に対する溶解性が良好で、例えば、活性の低下した現像液などを用いた場合でも、残膜などが発生することなく速やかに溶解し、現像性の向上にも寄与し、この樹脂中間層は有用であると考えられる。

【0157】〔支持体〕本発明に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。本発明に係る支持体としては、特に平版印刷版原版に使用する場合、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々 10 重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミ

ニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ 0.1 mm ~ 0.6 mm 程度、好ましくは 0.15 mm ~ 0.4 mm、特に好ましくは 0.2 mm ~ 0.3 mm である。

【0158】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭 54-63902 号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0159】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が 1 ~ 80 重量% 溶液、液温は 5 ~ 70℃、電流密度 5 ~ 60 A/dm<sup>2</sup>、電圧 1 ~ 100 V、電解時間 10 秒 ~ 5 分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は 1.0 g/m<sup>2</sup> より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第 2,714,066 号、同第 3,181,461 号、第 3,280,734 号及び第 3,902,734 号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭 36-22063 号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第 3,276,868 号、同第 4,153,461 号、同第 4,689,272 号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0160】本発明に係る平版印刷版原版は、支持体上にポジ型の画像形成層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。下塗層成分

としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2 種以上混合して用いてもよい。

【0161】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の 0.005 ~ 10 重量% の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は 0.01 ~ 20 重量%、好ましくは 0.05 ~ 5 重量% であり、浸漬温度は 20 ~ 90℃、好ましくは 25 ~ 50℃ であり、浸漬時間は 0.1 秒 ~ 20 分、好ましくは 2 秒 ~ 1 分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質により pH 1 ~ 12 の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2 ~ 200 mg/m<sup>2</sup> が適当であり、好ましくは 5 ~ 100 mg/m<sup>2</sup> である。上記の被覆量が 2 mg/m<sup>2</sup> よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200 mg/m<sup>2</sup> より大きくても同様である。

【0162】上記のようにして作成されたポジ型平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。像露光に用いられる光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0163】本発明の平版印刷版の現像液及び補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第 3 リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第 2 リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナト

リウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリーソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素  $\text{SiO}_2$  とアルカリ金属酸化物  $\text{M}_2\text{O}$  の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0164】更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

【0165】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られ

ている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0166】本発明に係る平版印刷版原版においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0167】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0168】整面液の塗布量は一般に0.03~0.8  $\text{g}/\text{m}^2$ （乾燥重量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

【0169】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけて、多数枚の印刷に用いられる。

【0170】

【実施例】（実施例1~18）

〔基板の作製〕厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した

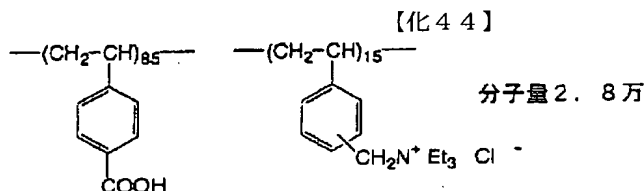
67

後、ナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/

<下塗り液1>

- ・分子量2.8万の下記共重合体
- ・メタノール
- ・水

【0172】



【0173】〔共重合体1の合成〕攪拌後、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツロフラスコにメタクリル酸31.0g(0.36モル)、クロロギ酸エチル39.1g(0.36モル)及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4g(0.36モル)を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

【0174】この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g(0.30モル)を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500mlでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた(収量46.9g)。

【0175】次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた20ml三ツロフラスコに、N-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド4.61g(0.0192モル)、メタクリル酸エチル2.58g(0.02

m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム2.5重量%水溶液で30℃で10秒処理し、下記下塗り液1を塗布し、塗膜を80℃で15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は15mg/m<sup>2</sup>であった。

【0171】

0.3g  
100g  
1g

【化44】

58モル)、アクリロニトリル0.80g(0.015モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬(株)製)0.15gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド4.61g、メタクリル酸メチル2.58g、アクリロニトリル0.80g、N,N-ジメチルアセトアミド及び「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの特定の共重合体1の重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ54,000であった。

【0176】〔平版印刷版原版の作成〕得られた基板に以下の画像形成層塗布液1を塗布し、130℃で1分間乾燥して、下部画像形成層を形成した。乾燥後の塗布量は1.3g/m<sup>2</sup>であった。

<下層塗布液1>

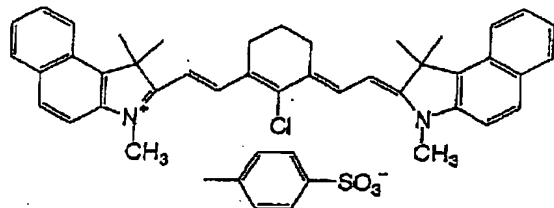
- ・前記共重合体1 0.75g
- ・赤外線吸収剤1(光熱変換剤:下記構造) 0.02g
- ・p-トルエンスルホン酸 0.002g
- ・テトラヒドロ無水フタル酸 0.05g
- ・ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 0.015g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製) 0.02g

69

- ・  $\gamma$ -ブチロラクトン
- ・ メチルエチルケトン
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール

【0177】

【化45】



&lt;画像形成層塗布液2&gt;

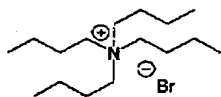
- |  |         |
|--|---------|
| ・ ノボラック樹脂 (m/p = 6/4, Mw = 4000)             | 0.8 g   |
| ・ 赤外線吸収剤 1                                   | 0.03 g  |
| ・ 一般式 (1) で表される化合物 (表1記載の化合物)                | 0.04 g  |
| ・ ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 | 0.015 g |
| ・ フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177 大日本インキ化学工業 (株) 製)   | 0.02 g  |
| ・ メチルエチルケトン                                  | 10 g    |
| ・ 1-メトキシ-2-プロパノール                            | 5 g     |

【0179】 (比較例1) 上部画像形成層に用いる画像形成層塗布液2から一般式(1)で表される化合物を除いた塗布液を用いた他は、上記実施例と同様にして平版印刷版原版を得た。

(比較例2) 上部画像形成層に用いる画像形成層塗布液2において、一般式(1)で表される化合物に代えて、下記構造のアンモニウム化合物 (アンモニウムA) を添加した塗布液を用いた他は、上記実施例と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0180】

【化46】



【0181】 [平版印刷版原版の評価] 得られた各平版印刷版原版を下記方法で評価を行った。評価結果を下記表1に示す。

(1. 感度) 得られた平版印刷版原版を、トレンドセッター3244 (クレオ社製) を用いて露光し、DT-1 (1:8水希釈液) を用いて現像を行った。このとき露

70

- 8 g
- 7 g
- 7 g

【0178】 その後、以下の画像形成層塗布液2を塗布し、120℃で1分間乾燥して、上部画像形成層を形成し、実施例1~18の平版印刷版原版を得た。乾燥後の画像形成層塗布液の合計塗布量は1.8 g/m<sup>2</sup>であった。

光量を変えて露光し、同一現像条件下で露光部が十分に現像される最低露光量を感度と定義した。数値が小さいほど感度が高いと評価する。

(2. 耐傷性) 耐傷性評価は、脱脂綿による擦り試験によって行った。脱脂綿を用いて画像形成層の表面を一定の力で擦り、脱脂綿擦りを行った未露光部が除去されてしまう擦り回数で耐傷性を判定した。本評価においては、5サンプルで試験を行い、その平均擦り回数を採用した。(最大: 20回)

30

【0182】 (3. 現像ラチチュード)トレンドセッター3244 (クレオ社製) を用いて188 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した平版印刷版原版を、前記DT-1現像液の原液を適宜希釈し、電導度 (mS: ミリジーメンズ) を調節した現像液によって現像したとき、露光部が十分に除去される電導度と、未露光部が膜減りを起こすぎりぎりの電導度とを測定し、それらの電導度の差 (電導度幅) を現像ラチチュードの指針とした。その差が大きいものほど現像ラチチュードに優れると判定する。

【0183】

【表1】

	一般式(1) の化合物	感度	耐傷性	現像ラチチュード
実施例 1	I-2	125	20	18
実施例 2	I-3	130	20	18
実施例 3	I-10	125	20	16
実施例 4	I-17	130	20	16
実施例 5	I-23	133	20	18
実施例 6	I-35	115	20	16
実施例 7	I-42	133	20	16
実施例 8	I-54	133	20	18
実施例 9	II-6	133	20	16
実施例 10	II-15	133	20	18
実施例 11	III-9	133	20	16
実施例 12	III-13	133	20	16
実施例 13	IV-3	110	20	18
実施例 14	IV-14	125	20	16
実施例 15	V-2	133	20	16
実施例 16	V-13	133	20	18
実施例 17	V-17	135	20	18
実施例 18	V-20	133	20	16
比較例 1	なし	133	8	8
比較例 2	アモニア	188	20	1

【0184】表1に示すとおり、本発明の画像形成材料を適用した実施例1～18の平版印刷版原版は、現像ラチチュード及び耐傷性を高い水準で維持しながら、高感度化を実現していることが分かる。一方、本発明の特定アンモニウム化合物を添加しなかった比較例1の平版印刷版原版は高感度で記録可能ではあるが、耐傷性が低く、現像ラチチュードにも劣っており、アルカリ可溶性樹脂と強い相互作用を形成する公知のアンモニウム化

合物を添加した比較例の平版印刷版原版は、耐傷性に優れるものの、感度、現像ラチチュード共に劣っており、実用上問題のあるレベルであった。

【0185】（実施例19～26）実施例1で用いたのと同じ基板に以下の画像形成層塗布液3を乾燥後の塗布量が1.2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、平版印刷版原版を得た。

#### ＜画像形成層塗布液3＞

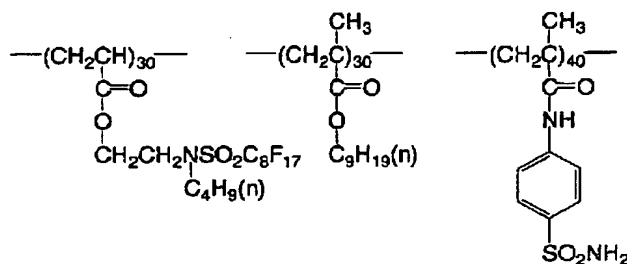
・フッ素含有ポリマー（下記構造）	0.03g
・共重合体1	0.75g
・ノボラック (m/p=6/4, Mw=4000)	0.20g
・一般式(1)で表される化合物（表2記載の化合物）	0.05g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.03g
・ピリリウム染料B（下記構造）	0.017g
・ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.015g
・3-メトキシ-4-ジアゾフェニルアミンヘキサフルオロリン酸塩	0.02g
・ステアリン酸n-ドデシル	0.03g
・フッ素系界面活性剤	0.05g
（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	
・γ-ブチロラクトン	10g
・メチルエチルケトン	10g

・ 1-メトキシ-2-プロパノール

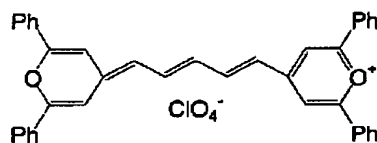
8 g

【0186】

【化47】



フッ素含有ポリマー



ビリリウム染料B

【0187】（比較例3）画像形成層塗布液3から一般式（1）で表される化合物を除いた塗布液を用いた他は、上記実施例と同様にして平版印刷版原版を得た。

（比較例4）画像形成層塗布液3において、一般式（1）で表される化合物に代えて、前記比較例2で用いたアンモニウム化合物（アンモニウムA）を添加した塗

布液を用いた他は、上記実施例と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0188】得られた各平版印刷版原版を実施例1と同様の方法で評価を行った。評価結果を下記表2に示す。

【0189】

【表2】

	一般式（1） の化合物	感度	耐傷性	現像ラチチュード
実施例19	I-1	100	5.2	6
実施例20	I-3	100	4.8	6
実施例21	I-13	80	5.0	6
実施例22	I-31	80	4.8	6
実施例23	II-14	90	5.2	6
実施例24	III-3	90	4.6	6
実施例25	IV-9	100	6.0	6
実施例26	V-2	80	5.8	6
比較例3	なし	188	4.8	2
比較例4	アンモニウムA	90	1	4

【0190】表2に示すとおり、本発明の画像形成材料を適用した実施例19～26の平版印刷版原版は、単層構造の記録層を有するものであるが、重層構造の記録層を有するものと同様に、現像ラチチュード及び耐傷性を高い水準で維持しながら、高感度化を実現していることが分かる。一方、本発明の特定アンモニウム化合物を添加しなかった比較例3の平版印刷版原版は耐傷性が低く、現像ラチチュードにも劣っており、本発明の範囲外

＜画像形成層塗布液4＞

・ ノボラック樹脂

のアンモニウム化合物を添加した比較例4の平版印刷版原版は、感度、現像ラチチュード共に劣っており、実用上問題のあるレベルであった。

【0191】（実施例27～34）

〔平版印刷版原版の作成〕実施例1で用いたのと同様の基板に以下の画像形成層塗布液4を塗布し、130℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成し、平版印刷版原版を得た。乾燥後の塗布量は1.3 g/m<sup>2</sup>であった。

1.0 g

75

(m-, p- = 6 : 4 のクレゾールノボラック、Mw = 4000)

- ・一般式(1)で表される化合物(表3記載の化合物)
- ・赤外線吸収剤(下記構造)
- ・ピクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを  
1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料
- ・フッ素系界面活性剤  
(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・γ-ブチロラクトン
- ・メチルエチルケトン
- ・1-メトキシ-2-プロパノール

76

0.05 g

0.05 g

0.01 g

0.05 g

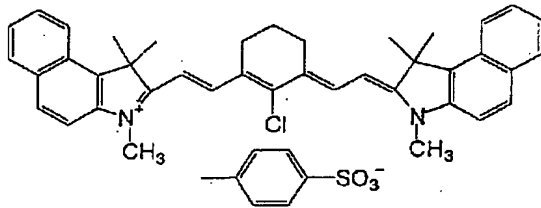
3.0 g

8.0 g

7.0 g

【0192】

【化48】



【0193】(比較例5)画像形成層塗布液4から一般式(1)で表される化合物を除いた塗布液を用いた他

20

は、上記実施例と同様にして平版印刷版原版を得た。

(比較例6)画像形成層塗布液4において、一般式

(1)で表される化合物に代えて、前記比較例2で用いたアンモニウム化合物(アンモニウムA)を添加した塗布液を用いた他は、上記実施例と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0194】得られた各平版印刷版原版を実施例1と同様の方法で評価を行った。評価結果を下記表3に示す。

【0195】

【表3】

	一般式(1) の化合物	感度	耐傷性	現像ラチチュード
実施例27	I-2	90	8.0	8
実施例28	I-12	90	8.2	8
実施例29	I-39	100	7.8	8
実施例30	I-45	90	8.0	8
実施例31	II-2	90	8.0	8
実施例32	III-13	90	7.8	8
実施例33	IV-10	100	8.2	8
実施例34	V-21	90	8.0	8
比較例5	なし	180	8.0	2
比較例6	アンモニウムA	100	2.4	6

【0196】表3に示すとおり、本発明の画像形成材料を適用した実施例27～34の平版印刷版原版は、ノボラック樹脂を用いた単層構造の記録層を有するものであるが、重層構造の記録層を有するものと同様に、現像ラチチュード及び耐傷性を高い水準で維持しながら、高感度化を実現していることが分かる。一方、本発明の特定アンモニウム化合物を添加しなかった比較例5の平版印刷版原版は耐傷性が低く、現像ラチチュードにも劣っており、本発明の範囲外のアンモニウム化合物を添加した比較例6の平版印刷版原版は、感度、現像ラチチュード共に劣っており、実用上問題のあるレベルであった。

40

【0197】

【発明の効果】本発明によれば、溶解性ディスクリミネーションに優れたヒートモードポジ型の画像形成材料を提供することができ、この画像形成材料は、赤外線レーザを用いたダイレクト製版可能であり、現像による画像形成時のラチチュードに優れ、耐傷性が改良され、コントラストに優れた画像の形成が可能なポジ型平版印刷版原版に有用である。また、本発明の新規アンモニウム化合物は、この画像形成材料の耐アルカリ性向上に有用である。



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 0 7 D 295/10		C 0 7 D 295/10	Z
295/12		295/12	Z
295/14		295/14	Z
295/16		295/16	A
471/10	1 0 1	471/10	1 0 1
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3

F タ-ム (参考) 2H025 AA04 AA13 AB03 AC08 AD03  
 CB42 CC11 CC20 FA10  
 2H096 AA06 BA09 EA04 EA23 GA08  
 2H114 AA04 AA23 BA02 BA10 DA31  
 DA41 EA01 EA03 EA05 EA08  
 GA01  
 4C065 AA13 BB09 CC01 DD01 EE02  
 HH09 JJ01 KK09 LL01 PP01